

espacenet — Bibliographic data

**PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION, FINE UNEVEN
PATTERN- TRANSFERRING FOIL, OPTICAL COMPONENT,
STAMPER AND METHOD FOR FORMING FINE UNEVEN
PATTERN**

Publication number: JP2003082043 (A)

Also published as:

Publication date: 2003-03-19

☐ JP4015471 (B2)

Inventor(s): HOJO MIKIKO; YOSHIHARA TOSHIO +

Applicant(s): DAINIPPON PRINTING CO LTD +

Classification:

- international: G03F7/004; C08F290/12; C08F299/00;
G02B5/18; G02B5/32; G03H1/02; G03H1/20;
G03F7/004; C08F290/00; C08F299/00;
G02B5/18; G02B5/32; G03H1/02; G03H1/20;
(IPC1-7): C08F299/00; C08F290/12; G02B5/18;
G02B5/32; G03F7/004; G03H1/02; G03H1/20

- European:

Application number: JP20020154630 20020528

Priority number(s): JP20020154630 20020528; JP20010197412
20010628

Abstract of JP 2003082043 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocurable resin composition having excellent followingness to a cavity shape of a master block such as a stamper complementary to the fine uneven pattern of an optical component, capable of being precisely formed, having excellent shape-retaining properties after the forming, hardly causing deformation in a process after being taken out from the master block, and, as a result, capable of reproducing the desired fine uneven pattern in good accuracy, and further to provide the optical component having excellent optical properties by forming the fine uneven pattern having an optical function in good accuracy by utilizing the characteristics of the photocurable resin composition.; **SOLUTION:** This photocurable resin composition contains (A) a binder resin having a photopolymerizable functional group, and (B) inorganic particles capable of being dispersed in a diluent solvent for preparing a coating liquid so as to form a colloidal state, and having submicron particle diameters as essential components, and is used for forming the fine uneven pattern of the optical component.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-82043

(P2003-82043A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特マコード ⁷ (参考)
C 0 8 F 299/00		C 0 8 F 299/00	2 H 0 2 j
290/12		290/12	2 H 0 4 9
G 0 2 B 5/18		G 0 2 B 5/18	2 K 0 0 8
5/32		5/32	4 J 0 2 i
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2002-154630(P2002-154630)	(71) 出願人	000002887 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年5月28日 (2002.5.28)	(72) 発明者	北條 美貴子 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-197412(P2001-197412)	(73) 発明者	吉原 俊夫 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(32) 優先日	平成13年6月28日 (2001.6.28)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、微細凹凸パターン転写箔、光学物品、スタンパー及び微細凹凸パターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 光学物品の微細凹凸パターンに相補的なスタンパー等の母型のキャビティ形状に対して追従性に優れていて正確に賦形できると共に、賦形後の形状保持性にも優れていて母型から取り出した後のプロセス中での形崩れを生じ難く、結果として所望の微細凹凸パターンを精度よく複製できる光硬化性樹脂組成物を提供する。さらに、かかる光硬化性樹脂組成物の特性を生かして光学的性能を有する微細凹凸パターンを精度良く形成し、光学性能に優れた光学物品を提供する。

【解決手段】 必須成分として (A) 光重合性官能基を有するバインダー樹脂と (B) 塗工液に調製するための希釈溶剤中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子とを含有し、光学物品の微細凹凸パターンを形成するために用いられることを特徴とする、光硬化性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必須成分として (A) 光重合性官能基を有するバインダー樹脂と、(B) 塗工液に調製するための希釈溶剤中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子とを含有することを特徴とする、光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 前記無機超微粒子 (B) が細長い形状であることを特徴とする、請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 前記無機超微粒子 (B) が一次粒子径 $1\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ の球状であることを特徴とする、請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 前記無機超微粒子 (B) の含有量が、全固形分に対して $0.1 \sim 70$ 重量%の範囲であることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 前記無機超微粒子 (B) は、疎水性処理された表面を持つ無機超微粒子であることを特徴とする、請求項1乃至4のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 前記バインダー樹脂のポリスチレン換算分子量が、 $2,000 \sim 500,000$ の範囲であることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 前記バインダー樹脂は、アクリル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、及び、ポリエステルアクリレート樹脂よりなる群から選ばれる1種以上からなるものであることを特徴とする、請求項1乃至6のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 光重合性官能基を有するモノマー又はオリゴマーを含有することを特徴とする、請求項1乃至7のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 離型剤を含有することを特徴とする、請求項1乃至8のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項10】 有機金属カップリング剤を含有することを特徴とする、請求項1乃至9のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項11】 光学物品の微細凹凸パターンを形成するために用いられることを特徴とする、請求項1乃至10のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項12】 支持体上に、少なくとも前記請求項1乃至11のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物からなる微細凹凸パターン形成層が転写可能に設けられていることを特徴とする、微細凹凸パターン転写箱。

【請求項13】 前記支持体上に、少なくとも剥離層、前記微細凹凸パターン形成層、不透明反射層又は前記微細凹凸パターン形成層とは屈折率の異なる透明層から選ばれる反射層、及び、接着剤層を順次積層してなることを特徴とする、請求項12に記載の微細凹凸パターン転写箱。

【請求項14】 前記請求項1乃至11のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物の硬化物からなり共に微細凹凸パターンが形成された表面構造を備えることを特徴とする、光学物品。

【請求項15】 前記微細凹凸パターンがレリーフ型ホログラム又は回折格子である、請求項14に記載の光学物品。

【請求項16】 前記微細凹凸パターンが全光線及び/又は特定の波長の光の反射、透過、散乱、偏光、集光又は干渉の少なくとも一つを制御する光学素子である、請求項14に記載の光学物品。

【請求項17】 前記微細凹凸パターンが情報記録する構造である、請求項14に記載の光学物品。

【請求項18】 前記請求項1乃至11のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物の硬化物からなり共に光学物品の微細凹凸パターンに相補的なパターンが形成された表面構造を備えることを特徴とする、スタンパー。

【請求項19】 支持体上に少なくとも前記請求項1乃至11のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物からなる微細凹凸パターン形成層を設けた凹凸パターン受容体を用意し、その表面にスタンパーを圧接して凹凸パターンを形成した後、当該微細凹凸パターン形成層を反応硬化させることを特徴とする、微細凹凸パターン形成方法。

【請求項20】 前記微細凹凸パターン形成層からスタンパーを取り除いた後に当該微細凹凸パターン形成層を反応硬化させる、請求項19に記載の微細凹凸パターン形成方法。

【請求項21】 前記支持体上で反応硬化させた微細凹凸パターン形成層を第二の支持体上に転写することを特徴とする、請求項19又は20に記載の微細凹凸パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜型性及び膜型維持性に優れ、特に、光学物品の微細凹凸表面構造を形成するのに適した光硬化性樹脂組成物、これを用いて微細凹凸パターンを形成する方法、及び、これらを用いて得られる転写箱、光学物品及びスタンパーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光硬化性樹脂組成物を、例えば、ポリエステルフィルム等の支持体上に塗工して光硬化性樹脂層を形成し、この光硬化性樹脂層の表面に光学的機能を発揮し得る各種の微細凹凸パターンを付与した後、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により露光して該樹脂層を硬化させ、形成された凹凸パターン面に金属蒸着や屈折率の異なる層を積層することにより、回折格子やレリーフホログラム等の光学物品が形成されている。

【0003】微細凹凸パターンを有する光学物品には、凹凸パターンの精度、透明性、強度、耐腐蝕性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性、可とう性

等、用途に応じて光学物品の一般的性質が要求される。従って、その形成材料である光硬化性樹脂組成物は、光学物品のこれら要求性能を満足し得るものであることが先ず必要である。

【0004】光学物品の微細凹凸表面構造を形成する方法として、液状の光硬化性樹脂組成物をポリエステルフィルム等の透明な支持体上に塗布して液状の光硬化性樹脂層を形成し、その上に微細凹凸を有するスタンパーを圧接した状態で支持体側から光照射を行って硬化させた後でスタンパーを取り外す、いわゆる2P法(Photopol ymer法)がある。

【0005】2P法で使用可能な光硬化性樹脂組成物として、例えば特公平4-5681号公報には、ハードセグメント(H)、ソフトセグメント(S)及び架橋反応性の末端セグメント(E)を有するオリゴマーを含有する組成物が記載されている。このオリゴマー組成物は母型からの凹凸パターンを精度よく複製できる、露光硬化後の離型性に優れ大量生産に適している、及び、強度、可とう性、光学的透明性又は均質性、普通溶媒に対する抵抗性に優れた光学用物品が得られる、という利点がある。

【0006】しかし、2P法においては、支持体裏面側から光を照射するので支持体が光吸収性を有する場合には硬化不足となる、硬化が完了するまでスタンパーを取り外せないで工程に時間がかかる、光硬化性樹脂層が液状なので圧接したスタンパーとの間に気泡が入り欠陥になりやすい、或いは、硬化した樹脂層からスタンパーを引き剥がす時に樹脂層表面に糸引きが生じて表面荒れを引き起こす等の問題がある。

【0007】別の方法としては、室温で高粘度又は固体の光硬化性樹脂組成物を支持体上に塗布して光硬化性樹脂層を形成し、その上にスタンパーを圧接し引き剥がした後で光照射を行って硬化させる方法がある。(特公平4-46063号、特公平6-85103号)。

【0008】この方法によれば、光硬化性樹脂層に光を直接照射するので充分に硬化させることができる、光硬化性樹脂組成物が高粘度又は固体なので、塗工後に支持体を巻き取って保存又は運搬することが可能であり、塗工と複製を別工程で行うことができる、スタンパーを引き剥がして光照射を行えるのでスタンパーの圧接と硬化を別工程で行うことができる、光硬化性樹脂層とスタンパーの間に気泡が入り難いので正確にパターン形成できる、光硬化性樹脂層からスタンパーを引き剥がす時に樹脂層表面に糸引きが生じ難い等の利点がある。

【0009】しかし、室温で高粘度又は固体の光硬化性樹脂組成物を用いる方法においては、未硬化の樹脂層からスタンパーを引き剥がすためスタンパーのキャビティ内に光硬化性樹脂組成物の一部が付着して残りやすい(版取れ現象)、複製すべき凹凸パターンが微細になるほどスタンパーのキャビティ内に光硬化性樹脂組成物

が流れ込み難くなるため正確に賦型できない、未硬化の樹脂層からスタンパーを引き剥がした後で光照射するので硬化が完了するまでの間にパターン崩れを引き起こし易い等の問題がある。

【0010】特開2000-63459号には、かき高い基を有するウレタン変性アクリル系樹脂と離型剤とを必須成分として含有する光硬化性樹脂組成物が記載されている。この光硬化性樹脂組成物は架橋反応性基を有するウレタン変性アクリル系ポリマーを含有しており、母型の凹凸パターンを精度よく複製できる、硬化前でも母型からの離型性に優れ大量生産に適している、その他の透明性、強度、耐擦傷性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性、可とう性等の一般的性質にも優れる。さらには、硬化後において基材の屈曲や伸縮に対する追随性にも優れる、という利点がある。

【0011】また、上記特開2000-63459号公報の発明によれば、ウレタン変性アクリル系樹脂を含有する光硬化性樹脂組成物を基材上に塗工し必要に応じて乾燥させて光硬化性樹脂層を形成し、その表面にプレススタンパーを重ねて加圧(エンボス)し、プレススタンパーの凹凸パターン(正確には、プレススタンパーに相補的な凹凸パターン)を樹脂層に賦形した後、当該樹脂層からプレススタンパーを取り外して露光、硬化させ凹凸パターンを固定する。従って、露光工程にプレススタンパーを持ち込む必要が無くなり、エンボス加工を連続して行うことができると共に、プレススタンパーが露光の障害ならず、短時間で均一且つ十分に露光を行うことができる。

【0012】また、未硬化の光硬化性樹脂層からスタンパーを取り外す場合には、スタンパーのキャビティ内壁に光硬化性樹脂が付着して残り(版取れした後)、同じスタンパーを用いて連続的に精度良くエンボス加工を行うことが困難になるという問題がある。この問題に対しても、特開2000-63459号公報に記載された光硬化性樹脂組成物を用いる場合には、未硬化の状態でも離型性に優れ、スタンパーのキャビティ内壁に光硬化性樹脂組成物が付着しにくいという利点がある。

【0013】しかしながら、この特開2000-63459号公報の発明のように光硬化性樹脂組成物を基材上に塗布し、必要に応じて乾燥させて皮膜化した後でスタンパーを押し付ける場合には、光硬化性樹脂組成物の柔軟性、流動性が不足して、スタンパーのキャビティ空間の隅々に十分に広がる、所望の微細凹凸パターンを正確に賦形できない場合がある。

【0014】また、たとえ光硬化性樹脂層にスタンパーの微細凹凸パターンを正確に賦形できたとしても、未硬化の光硬化性樹脂層をスタンパーから取り出した後で露光を行う場合には、微細凹凸パターンの形成プロセスが完了するまでの間に、光硬化性樹脂層に賦形された微細凹凸パターンが樹脂自身の弾性により丸みを帯びて変形

し、型崩れ(「ダレ」と称する)が発生する。このような型崩れは、例えば、未硬化の光硬化性樹脂層が熱エンボスの際にスタンパーから受ける熱や、微細凹凸パターンを賦形した光硬化性樹脂層をUV照射する時の熱などが主な原因となる。

【0015】このように、光硬化性樹脂組成物を用いて光学機能を有する微細凹凸パターンを精度よく且つ効率よく複製するためには、当該光硬化性樹脂組成物が溶剤をほとんど含有していない光硬化性樹脂層の状態ですら十分に成膜性を有し且つプレススタンプのキャビティ形状に十分に追随できる賦形性を有すると共に、光硬化性樹脂層からスタンパーを取り外した後のプロセス中においてもプレススタンプで賦形された形状をシャープなまま保持できる形状保持性を有することが求められる。

【0016】さらに、近年では精密加工技術の向上に伴って非常に複雑な光学的微細凹凸パターンが形成されている。これらの複雑な光学的微細凹凸パターンによって、複雑なデザインのホログラムを形成したり、或いは、全光線及び/又は特定の波長の光の反射、透過、散乱、偏光、集光又は干渉等を高度に制御する光学素子、或いは、情報記録素子を形成することができる。しかし、このような複雑な微細凹凸パターンは、従来の比較的単純なホログラムと比べて、より凹凸のピッチが狭く、且つ/又は、より凹凸が深いため、正確に複製することが一層困難であり、しかも、従来の比較的単純なホログラムを複製する場合よりも、さらに高い精度で複製しなければ十分に機能を発揮できない。

【0017】このような複雑な光学的微細凹凸パターンは、上記特開2000-63459号に記載された樹脂組成物をもってしても版取られ、樹脂の賦型性及びパターン崩れの問題を起こさず正確に複製することは非常に困難である。

【0018】一方、特表平7-502128号公報には、ポリマーマトリックス中にナノスケール粒子の無機又は有機変性無機成分の3次元骨格を示す透明複合材料をエンボス加工した表面構造を有する光学素子が記載されている。この発明によれば、エンボス及び硬化作業時において収縮率を最小に抑えることができる。しかし、この発明においては、ナノスケール粒子の無機又は有機変性無機成分を含有する光又は熱硬化性樹脂組成物を基材に塗布して光又は熱硬化性樹脂層を形成し、当該樹脂層にエンボス器を押し当てた状態で露光又は加熱して硬化させる、必要に応じてエンボス器を取り付ける前に粘度を上げるために前硬化、及び/又は、エンボス器を取り外した後に共重合を完了させるために後硬化を行う。この発明は、基本的にエンボス器を押し当てた状態で光又は熱硬化性樹脂層を硬化させるものであり、未硬化樹脂層をエンボス器から取り出すと自己の弾性により型崩れを起こすことについては何も述べていない。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実状に鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、賦形性、賦型維持性に優れ、微細凹凸パターンを有する透明膜を精度よく複製できる光硬化性樹脂組成物、特に、近年の非常に複雑な微細凹凸パターンも正確に複製できる微細凹凸パターン形成材料を提供することにある。

【0020】また、本発明の第二の目的は、光学物品の微細凹凸パターンに相補的なスタンプ等々の母型のキャビティ形状に対して追従性に優れていて正確に賦形できると共に、賦形後の形状保持性にも優れていて母型から取り出した後のプロセス中で形成(ダレ)を生じ難く、結果として所望の微細凹凸パターンを精度よく複製できる光硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0021】また本発明の第三の目的は、かかる光硬化性樹脂組成物の特性を生かして光学機能を有する微細凹凸パターンを精度良く形成することができ、且つ、生産性も高い微細凹凸パターン形成方法を提供することにある。

【0022】また本発明の第四の目的は、これらの光硬化性樹脂組成物及び微細凹凸パターン形成方法を利用して、微細凹凸パターンの精度が高い、従って光学性能に優れた微細凹凸パターン転写箔、微細凹凸パターンを有する光学物品及びスタンパーを提供することにある。

【0023】
【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために提供される本発明に係る光硬化性樹脂組成物は、必須成分として(A)光重合性官能基を有するバインダー樹脂と、(B)塗工液に調整するための希釈溶剤中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子とを含有することを特徴としている。

【0024】上記本発明に係る光硬化性樹脂組成物には無機超微粒子が配合されているので、当該光硬化性樹脂組成物からなる光硬化性樹脂層にプレススタンプを押し当てて微細凹凸パターンを賦形し、スタンパーを取り外した後の、露光工程や蒸着工程等のプロセス途中で、樹脂組成物自身の弾性により微細凹凸パターンが丸みを帯びて型崩れするのを防ぐことができる。

【0025】従って、プレススタンプを露光工程に持込直ちにスタンピング工程で連続使用することができる、光学物品を効率よく連続生産性することができる。

【0026】また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、無機超微粒子を配合することで表面のタックが低減するのでブロッキング防止性にも優れており、基材フィルム上に光硬化性樹脂層を形成した中間層体をロール状に巻き取って一時的に貯蔵し、別の場所へ運搬してスタンピングを行うことも可能である。

【0027】また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、無機超微粒子を配合することで硬化収縮時の応力が緩和され易くなり、硬化収縮の歪みに起因する種々の問題点を

解決することが出来る。例えば、光硬化性樹脂組成物の硬化時に、硬化収縮により生じる樹脂の割れ、カール、しわ等を抑えることができる。或いは、転写箔に含まれる光硬化性樹脂組成物の層を硬化させる場合に、これに隣接する層、例えば、フィルム基材、剥離層、金属蒸着層との収縮率の相違により生じる箔の部分的な割れ、よれ、しわ等を抑えることができる。

【0028】上記無機超微粒子(B)として、細長い形状の無機超微粒子を用いることで、光硬化性樹脂組成物の耐ブロッキング性、クープ特性及び凹凸パターンの形状保持性が特に向上するので好ましい。

【0029】上記無機超微粒子(B)が球状の場合には、充分な透明性とクープ特性を得るために、一次粒子径が1nm~300nmの範囲であることが好ましい。

【0030】無機超微粒子(B)の含有量は、充分なクープ特性と膜物性を得るために、光硬化性樹脂組成物の全面形状に対して0.1~70重量%の範囲であることが好ましい。

【0031】また、上記無機超微粒子(B)は、コロイド状に分散させやすくするために、疎水性処理された表面を持つ無機超微粒子であることが好ましい。

【0032】上記本発明の光硬化性樹脂組成物においてバインダー樹脂のポリスチレン換算分子量は、組成物の成膜性を充分なものとするために、2,000~500,000の範囲であることが好ましい。

【0033】前記バインダー樹脂は、アクリル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、及び、ポリエステルアクリレート樹脂よりなる群から選ばれる1種以上からなるものであることが好ましい。上記したアクリル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、及び、ポリエステルアクリレート樹脂は、硬化後において透明性、強度、耐擦傷性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性、可とう性、基材の屈曲や伸縮に対する追従性に優れたと共に、基材上に皮膜化してスタンパーにより凹凸パターンを賦形し得る充分な成膜性、柔軟性及びクープ性を有しており、無機超微粒子と組み合わせてにより微細凹凸パターンを極めて正確に複製することができる。

【0034】さらに本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて支持体上に転写可能な微細凹凸パターン形成層を形成し、転写箔として使用することが可能である。

【0035】次に、本発明に係る光学物品は、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物の硬化物からなる共に、微細凹凸パターンを形成した表面構造を備えることを特徴としている。

【0036】上記本発明に係る光学物品は、透明性、強度、耐擦傷性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性、可とう性、基材の屈曲や伸縮に対する追従性に優れたと共に、必要とされる光学的機能を発揮する微細凹凸パターンが正確に複製された表面構造を有する硬

化樹脂層を備えており、様々な用途を有する微細凹凸パターンを形成することができる。

【0037】本発明の光硬化性樹脂組成物を用いることで、レリーフホログラムや回折格子の微細凹凸パターンを複製できることは言うまでもなく、より高度な光学的機能を有する複雑な微細凹凸パターン、例えば、全光線及び/又は特定の波長の光の反射、透過、散乱、偏光、集光又は干渉の少くとも一つを制御する光学素子や、情報記録素子等の微細凹凸パターンであっても精度良く且つエンボス加工により大量連続生産することが可能であり、これらの用途の光学物品として使用することが可能である。

【0038】さらに本発明の光硬化性樹脂組成物は、非常に高い精度で微細凹凸パターンを形成できるので、光学物品に付与すべき微細凹凸パターンを型にして相補的な凹凸パターンを複製し、これをスタンパーとして使用することが可能である。

【0039】次に、本発明に係る微細凹凸パターンの形成方法は、前記本発明に係る光硬化性樹脂組成物からなる微細凹凸パターン形成層を設けた凹凸パターン受容器を用意し、その表面にスタンパーを圧接して凹凸パターンを形成した後、当該微細凹凸パターン形成層を反応硬化させることを特徴とする。

【0040】上記本発明に係る微細凹凸パターンの形成方法によれば、微細凹凸パターンを有する透明膜を精度よく複製することができ、特に、性能の良い光学物品の表面構造を、スタンピング法により正確且つ高速に連続生産することができる。

【0041】上記方法において、微細凹凸パターン形成層からスタンパーを取り除いた後に当該微細凹凸パターン形成層を反応硬化させることが好ましい。この方法によれば、微細凹凸パターン形成層からスタンパーを剥離した後で反応硬化させても型くずれを起こし難く、また、微細凹凸パターン形成層を設けた微細凹凸パターン受容器を未硬化の状態でロール状に巻き取ってもブロッキングを起こし難いので、微細凹凸パターンを連続大量生産することが可能である。

【0042】本発明によれば、第一の支持体上に、少なくとも上記光硬化性樹脂組成物からなる微細凹凸パターン形成層が転写可能に設けられている微細凹凸パターン転写箔を用いることが可能である。微細凹凸パターン転写箔を利用する場合には、複雑な表面形状の物品等の直接エンボス加工を行うことが困難な物品の表面や、ロール状に巻き取ることができないガラス、プラスチック、金属板等の支持体に、微細凹凸パターンを連続転写によって形成することが可能である。

【0043】**【発明の実施の形態】**以下において本発明を詳しく説明する。本発明に係る光硬化性樹脂組成物は光学物品の微細凹凸パターンを形成するために用いられる材料であつ

て、必須成分として(A)光重合性官能基を有するバンダー樹脂と(B)塗工液に調製するための希釈溶剤中にコロイド状の形態で分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子とを含有することを特徴としている。

【0044】さらに必要に応じて本発明に係る光硬化性樹脂組成物には、光重合性官能基を有するモノマー又はオリゴマー、離型剤、有機金属カップリング剤、光重合開始剤、重合禁止剤等の他の成分を配合することができる。

【0045】本発明においてはバンダー成分として、光重合性官能基を有するバンダー樹脂を用いる。

【0046】光重合性官能基は、可視光又は紫外線や電子線等の電離放射線を含む不可視光により重合反応し、バンダー樹脂の分子間に架橋結合を形成し得る官能基であり、光照射により直接活性化して光重合反応する狭義の光重合性官能基であってもよい。光重合性官能基と光重合開始剤を共存させて光照射した時に光重合開始剤から発生した活性種の作用により重合反応が開始、促進される広義の光重合性官能基であってもよい。光重合性官能基としては、例えば、エチレン性二重結合のような光ラジカル重合反応性を有するものや、エポキシ基等の環状エーテル基のような光カチオン重合及び光アニオン重合反応性の有するものを例示することができ、その中でもエチレン性二重結合が好ましい。エチレン性二重結合は、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のいずれでもよく、中でも(メタ)アクリロイル基が好ましい。充分な架橋性を得るためには、バンダー樹脂は一分子中に少なくとも2つの光重合性官能基を有することが好ましい。

【0047】なお、本明細書において(メタ)アクリロイルはアクリロイル及びメタクリロイルを表し、(メタ)アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、(メタ)アクリルはアクリル及びメタクリルを表す。

【0048】本発明においては、光重合性官能基を有する樹脂の中から、基材フィルム等の支持体上に塗布した時に、微細凹凸パターンを賦形するのに充分な厚さの皮膜とすることができる成膜性及びスタンパーを押圧して微細凹凸パターンを賦形することができる柔軟性、クリープ性を有すると共に、光硬化後において光学物品の用途に応じて、透明性、強度、耐擦傷性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性、可とう性等の一般的性質を満足する微細凹凸パターンの表面構造を形成し得るものを適宜選択し、バンダー樹脂として用いる。

【0049】バンダー樹脂は、溶剤を全く或いはほとんど含有しない状態において流動せずに基材上で皮膜として存在し得る成膜性を有するために、液状のモノマー成分ではなく、ポリスチレン換算分子量が2,000〜500,000、特に5,000〜200,000のポ

リマー成分であることが好ましい。バンダー樹脂の上記分子量が2,000未満の場合には、樹脂組成物を塗工した基材を巻き取った際に基材の裏面側に塗膜面が貼り付いたり、その結果、塗膜面の平滑性が損なわれたりするので好ましくなく、500,000を超える場合には表面が軟化しにくいために樹脂組成物がスタンパーに入りにくく、形状を再現するのが困難となる。また、バンダー樹脂の分子量が大きいほど凹凸パターンの形状保持性に優れる。

【0050】バンダーとしては、重合性官能基を持つポリマー、例えばウレタン変性アクリル樹脂、エポキシ変性アクリル樹脂などのアクリル樹脂、特公平4-5681号公報に示すようなハードセグメントとソフトセグメントと重合性官能基を有する樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、ポリエーテルアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂などを使用できるが、中でもアクリル樹脂、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレートのうちの1種又は2種以上を組み合わせて用いるのが好ましい。

【0051】アクリル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂及びポリエステルアクリレート樹脂は、硬化後に透明性、強度、耐擦傷性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性、可とう性、基材の屈曲や伸縮に対する追随性に優れると共に、基材上に皮膜化してスタンパーにより凹凸パターンを賦形し得る充分な成膜性、柔軟性及びクリープ性を有しているため、本発明において好ましく用いられる。これらの中でも特に好ましいのは式1のウレタン変性アクリル樹脂である。

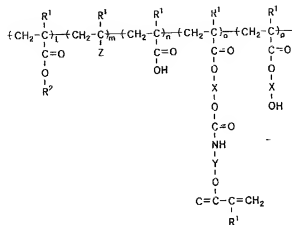
【0052】上記したアクリル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂及びポリエステルアクリレート樹脂の中でも、ウレタン変性アクリル樹脂、ウレタンアクリレート、及び、ポリエステルアクリレートは、硬化後の透明性、強度、耐擦傷性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性、可とう性、及び、基材の屈曲や伸縮に対する追随性、さらには、スタンパーにより凹凸パターンを賦形し得る充分な成膜性、柔軟性及びクリープ性等の基本的な要求性能が特に優れているため、本発明において好ましく用いられる。これらの中でもさらに好ましいのは式1のウレタン変性アクリル樹脂である。

【0053】アクリル樹脂としては、(メタ)アクリレートモノマーを共重合させて得られる主鎖を有するポリマーであって、主鎖末端又は側鎖に重合性官能基を1個以上持つものであればいずれも使用できる。アクリル樹脂に重合性官能基を導入するには、重合性官能基を主鎖部分に有するモノマーを共重合させてもよいし、主鎖部分に共重合により形成した後で変性反応により重合性官能基を側鎖部分に導入しても良い。側鎖に導入する場合のいずれの結合を重合性官能基として導入してもよいが、樹脂に可とう性を付与するためにはウレタン変性さ

せるのが好ましい。

【0054】アクリル樹脂の中では、下記式1で表されるウレタン変性アクリル樹脂が好ましい。

式1



【0056】(式中、Zはウレタン変性アクリル樹脂を改質するための基を表し、好ましくは嵩高い環状構造の基である。R¹は夫々互いに独立して水素原子又はメチル基を表し、R²はC₁〜C₁₆の炭化水素基を表し、X及びYは直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。l (エル) とm とn とo (オー) とpの合計を100とした場合に、lは0〜90、mは0〜80、nは0〜50、o+pは10〜80、pは0〜40の整数である。)

上記式1におけるZは、上記のウレタン変性アクリル樹脂を改質するために導入することができ、例えばフェニル基、ナフチル基等の芳香族環或いはピリジン等の複素芳香族環を有する(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイル変性シリコンオイル又は樹脂、ビニル変性シリコンオイル又は樹脂等の重合性二重結合基を有するシリコンオイル又は樹脂、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の長鎖アルキル基を有する(メタ)アクリレート、γ-(メタ)アルコシプロピルトリメトキシシラン等の珪素含有基を有する(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルアクリレート、ヘptaデカフロロデシル(メタ)アクリレート等のフッ素含有基を有する(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート等のかさ高い構造を有する(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン、ビニルピロリドン、ビニルカプロラク톤等の環状親水性基を有するビニルモノマーを用いて導入することができる。Zとしては、上記のうちから選ばれた1種又は2種以上を導入すること

【0055】

【化1】

ができる。

【0057】上記式1のウレタン変性アクリル系樹脂の好ましい1例としては、メチルメタクリレート0〜90モルと、嵩高い基を有するビニルモノマー0〜80モルとメタクリル酸0〜50モルと2-ヒドロキシエチルメタクリレート10〜80モルとを共重合して得られるアクリル共重合体であって、該共重合体中に存在している水酸基にメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(2-イソシアネートエチルメタクリレート)を反応させて得られる樹脂を例示することができる。

【0058】上記メタクリロイルオキシエチルイソシアネートは共重合体中に存在している全ての水酸基に反応している必要はなく、共重合体中の2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位の水酸基の少なくとも10モル%以上、好ましくは50モル%以上がメタクリロイルオキシエチルイソシアネートと反応していればよい。上記の2-ヒドロキシエチルメタクリレートに代えて又は併用して、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するモノマーも使用することができる。

【0059】上記のウレタン変性アクリル系樹脂は、前記共重合体を溶解可能な溶剤、例えば、トルエン、ケトン、セロソルバセート、ジメチルスルフォキシド等の溶媒に溶解させ、この溶液を攪拌しながら、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下及び反応させることにより、イソシアネート基がアクリル系樹脂の水酸基と反応してウレタン結合を生じ、該ウレタン結合を介して樹脂中にメタクリロイル基を導入することができる。この際使用するメタクリロイルオキシエチルイソシアネートの使用量は、アクリル系樹脂の水酸基とイソ

シアネート基との比率で水酸基1モル当たりイソシアネート基0.1〜5モル、好ましくは0.5〜3モルの範囲になる量である。尚、上記樹脂中の水酸基よりも当量以上のメタクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用する場合には、該メタクリロイルオキシエチルイソシアネートは樹脂中のカルボキシル基とも反応して $-CO-NH-CH_2-CH_2-$ の連結を生じることあり得る。

【0060】以上の例は、前記構造式において、全ての R^1 及び R^2 がメチル基であり、X及びYがエチレン基である場合であるが、本発明は、これらに限定されず、6個の R^1 は夫々独立して水素原子又はメチル基であってもよく、更に R^2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-又はiso-プロピル基、n-、iso-又はtert-ブチル基、置換又は未置換のフェニル基、置換又は未置換のベンジル基等が挙げられ、X及びYの具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ジエチレン基、ジプロピレン基等が挙げられる。上記の嵩高い環状構造の基Zを有するモノマーとしては、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート等の如く、5員環、6員環或いはそれ以上の嵩高い基を有するモノマーであることが好ましい。

【0061】ウレタンアクリレートは、分子中にウレタン結合と、光重合性を有する(メタ)アクリロイル基を有するものであれば、いずれも使用できる。ウレタンア

クリレートの中では、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物と、2個以上の水酸基を有する化合物と、1個以上の水酸基及び1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られるウレタンアクリレート、又は、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物と、2個以上の水酸基及び1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られるウレタンアクリレートが好ましい。

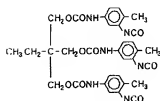
【0062】ウレタンアクリレートの合成に用いる2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0063】また、下記式2a乃至2gで表されるイソシアネート化合物を使用することもできる。

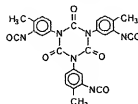
【0064】

【化2】

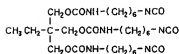
式 2a



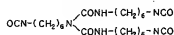
式 2b



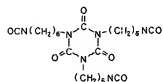
式 2c



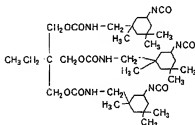
式 2d



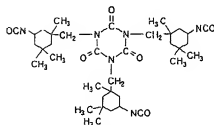
式 2e



式 2f



式 2g



【0065】ウレタンアクリレート合成に用いる2個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールアロパン、ジトリメチロールエタン、ジトリメチロールアロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ジグリセロール、グリセリン、その他、数々のポリシロキサンポリオール、ポリ(オキシアルキレン)ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエー

ルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリ(アルキルアクリレート)ポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

【0066】ウレタンアクリレート合成に用いる1個以上の水酸基及び1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、トリメチロールアロパントリアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレ

ート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、及び、イソシアヌル酸オキシエチルジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0067】以上説明したウレタンアクリレートは、特開平3-19842号に記載の反応条件で上記の各成分を反応させることにより製造することができる。

【0068】別のウレタンアクリレートとしては、特開2001-329031号に記載されている、乾燥しただけの未硬化状態でもタックフリーな活性エネルギー線硬化性組成物を例示することができる。このタックフリーな組成物は、融点が40℃以上のイソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有している且つイソシアネート基と反応し得る(メタ)アクリル化合物との反応生成物であって、融点が40℃以上のものを含有する。上記融点が40℃以上のイソシアネート化合物としては、非芳香族性炭化水素環に結合したイソシアネート基を有する化合物、特にイソホロンジイソシアネートの3量体、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの3:1(モル比)の反応生成物が好ましい。上記(メタ)アクリル化合物としては、(メタ)アクリル酸や、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのような水酸基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

【0069】ポリエステルアクリレートは、分子中にエステル結合と、光重合性を有する(メタ)アクリロイル基を有するものであれば、いずれも使用できる。ポリエステルアクリレートの中では、2個以上の水酸基を有する化合物又は環状エステル化合物と多塩基酸とから合成したポリエステル化合物に、さらに(メタ)アクリロイル基を持つ化合物を反応させて得られるポリエステルアクリレートが好ましい。

【0070】ポリエステルアクリレートの合成に用いる2個以上の水酸基を有する化合物としては、上記ウレタンアクリレートの合成に用いるものと同じものを用いることができる。

【0071】ポリエステルアクリレートの合成に用いる環状エステル化合物としては、例えば、ε-カプロラク톤、γ-バロラク톤等のラクトン化合物、その誘導体、若しくは当該ラクトン化合物とグリニールメタクリレート等のエポキシ化合物との付加反応生成物を挙げることができる。

【0072】ポリエステルアクリレートの合成に用いる多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、コハク酸、セバチン酸等の飽和多塩基酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和多塩基酸；フタル

酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の芳香族多塩基酸を挙げることができる。

【0073】本発明においては、バインダー樹脂として、光重合性官能基を有するバインダー樹脂(A)を1種単独で、又は2種以上組み合わせることでできる。また、本発明においては、本発明の目的を達成し得る限り、光重合性官能基を有しない樹脂を混合しても良い。そのような光重合性官能基を有しない樹脂としては、従来から光学物品を形成するのに用いられている非重合性透明樹脂、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリスチロール、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート等を挙げることができる。

【0074】本発明においては、光硬化性樹脂層にプレススタンパーを押圧して微細凹凸パターンを成形し、スタンパーを取り外した後の、露光工程や蒸着工程等のプロセス途中で、光硬化性樹脂の弾性により微細凹凸パターンが丸みを帯びて型崩れするのを防ぐために、光硬化性樹脂組成物に、希釈溶剤中でコロイド状の形態に分散させることが可能で且つサブミクロンオーダーの無機超微粒子(B)を配合してクリープ特性と形状保持性を向上させる。

【0075】また、光硬化性樹脂組成物に無機超微粒子(B)を配合することにより当該光硬化性樹脂組成物の脆性も向上し、光硬化性樹脂層に押圧したスタンパーを取り外すときにスタンパーのキャビティ内面に樹脂組成物が付着しにくくなり、さらには表面タックが低減するので、基材フィルムに光硬化性樹脂層を形成しプレススタンパーを押圧する前の中間積層体をロール状に巻き取ってもブロッキングを生じないという利点もある。

【0076】また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、無機超微粒子(B)を配合することで硬化収縮時の応力が緩和され易くなり、硬化収縮の歪みに起因する種々の問題点を解決することが出来る。例えば、光硬化性樹脂組成物の硬化時に、硬化収縮による樹脂の割れ、カール、しわ等の発生を抑えることができる。或いは、転写箔に含まれる光硬化性樹脂組成物の層を硬化させる場合に、これに隣接する層、例えば、フィルム基材、剥離層、金属蒸着層との収縮率の相違により、箔の部分的な割れ、よれ、しわ等の発生を抑えることができる。

【0077】本発明の光硬化性樹脂組成物は、希釈溶剤を用いて塗工作業に用いられる濃度に最初から調整する場合のほか、溶剤を全く含有しないか或いは希釈溶剤を少量しか含有しない高濃度の状態で保存し、使用直前に希釈溶剤を加えて塗工作業に用いられる濃度に調整する場合があるが、いずれの場合であっても無機超微粒子(B)は、最終的に希釈溶剤中でコロイド状の形態となつて均一に分散させることが可能なものであることが必

要である。

【0078】無機超微粒子の具体例としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 等の金属酸化物超微粒子を挙げることができ、これらの中から上記したようにコロイド状分散可能で且つサブミクロンオーダーの粒子サイズを有するものを選択して用いるのが好ましく、特に、コロイダルシリカ(SiO_2)微粒子を用いるのが好ましい。

【0079】金属酸化物超微粒子の一部が金属水酸化物になっており、水が吸着して水和した構造をとっていると、希釈溶剤中でコロイド状の形態に分散させやすいので好ましい。また、希釈溶剤として有機溶剤を用いる場合には、無機超微粒子の表面を疎水性処理することにより、コロイド状に分散させやすくなる。無機超微粒子が金属酸化物の場合は、例えば、有機アミンや有機カルボン酸などの有機低分子成分で表面処理することにより疎水性を付与することができる。

【0080】また、無機超微粒子(B)は、塗膜に充分な透明性を確保するために、いわゆる超微粒子サイズのものを用いる。ここで「超微粒子」とはサブミクロンオーダーの粒子のことであり、一般的に「微粒子」と呼ばれている数 μm から数 $100\mu\text{m}$ の粒子径を有する粒子よりも粒子径の小さいものを意味している。本発明において用いられる無機超微粒子(B)の具体的なサイズは、本発明の光硬化性樹脂組成物が適用される光学物品の用途及びグレードによっても相違するが、一般的な樹脂の場合には一次粒子径が 1nm ～ 300nm の範囲のものを用いるのが好ましい。一次粒子径が 1nm 未満では、樹脂組成物のクリープ特性を充分に向上させることが困難になり、一方、一次粒子径が 300nm を超えると、樹脂の透明性が損なわれ光学物品の用途によっては透明性が不充分となる場合がある。

【0081】無機超微粒子(B)は、どのような形状であっても良いが、嵩高い形状を持つ微粒子、すなわち密度が小さくなる形状を持つ微粒子が好ましい。嵩高い無機超微粒子を用いることで、光硬化性樹脂組成物の耐ブロッキング性、クリープ特性及び凹凸パターンの形状保持性が特に向上する。

【0082】嵩高い形状としては、例えば細長い形状、特にその伸長が同一平面内に存在する針状やパールネックレス状等の形状を用いることが出来る。パールネックレス状とは、球状粒子を数珠状又は直列に繋いだ形状である。無機超微粒子(B)が細長い形状の場合には、太さ(径) $1\sim 100\text{nm}$ 、長さ $10\sim 500\text{nm}$ の範囲のものを用いるのが好ましく、太さ $1\sim 20\text{nm}$ 、長さ $40\sim 300\text{nm}$ の範囲が特に好ましい。長さが 10nm 未満では、球状シリカとの差は無く、 500nm を超える透明性が損なわれるためである。

【0083】細長い形状をアスペクト比(太さに対する長さの比)で表す場合、アスペクト比は3以上であるこ

とが好ましい。アスペクト比は、顕微鏡により直接測定された太さと長さから算出して良くし、動的光散乱法により測定された粒子径($D_1\text{nm}$)と窒素ガス吸着法により測定された粒子径($D_2\text{nm}$)の比 D_1/D_2 を算出してアスペクト比としてもよい。

【0084】細長い形状の無機超微粒子の好ましい具体例としては、アスペクト比が3以上であって、電子顕微鏡で観察した時に太さ $5\sim 20\text{nm}$ 、長さ $40\sim 300\text{nm}$ である針状シリカ、又は、太さ $10\sim 80\text{nm}$ 、長さ $50\sim 500\text{nm}$ であるパールネックレス状シリカが挙げられる。形状としては、特に針状シリカが好ましく、球状のものに比べて少ない添加量で充分なクリープ特性、ブロッキング防止性能を発揮する。

【0085】無機超微粒子(B)は、光硬化性樹脂組成物の固形分全量中に $0.1\sim 70$ 重量%の割合で配合するのが好ましく、特に球状微粒子の場合には $1\sim 50$ 重量%、細長い形状の微粒子の場合には $0.1\sim 30$ 重量%の割合で配合するのが特に好ましい。無機超微粒子(B)の割合が 0.1 重量%未満では、樹脂組成物のクリープ特性を充分に向上させることが困難になり、一方、無機超微粒子(B)の割合が 70 重量%を超えると、脆質性が顕著になり、露光硬化後に充分な強度や表面硬度が得られにくくなる。なお、光硬化性樹脂組成物の固形分には、溶剤を除く全ての液状成分も含まれる。

【0086】本発明の光硬化性樹脂組成物には離型剤を配合してもよい。本発明の光硬化性樹脂組成物に離型剤を配合することにより、光硬化性樹脂層にプレススタンプを押し付けて取り外す時に樹脂の取られを防止し、プレススタンプを長期間連続して使用(反復使用)することができるようになる。

【0087】離型剤としては従来公知の離型剤、例えば、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロンパウダー(テフロンは登録商標)等の固形ワックス、弗素系、リン酸エステル系の界面活性剤、シリコン等が何れも使用可能である。

【0088】特に好ましいのはシリコン系離型剤であり、水の接触角を 90° 以上として型からの離型性を非常に高くすることができる。シリコン系離型剤には、ポリシロキサン、変性シリコンオイル、トリメチルシロキシ酸を含有するポリシロキサン、シリコン系アクリル樹脂等がある。

【0089】変性シリコンオイルは、ポリシロキサンの側鎖及び/又は末端を変性したものであり、例えばアミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、(メタ)アクリル変性、メルカプト変性、フェノール変性、ポリエーテル変性、メチルステリル変性、アルキル変性、フッ素変性等が挙げられる。一つのポリシロキサン分子に上記したような変性方法の2つ以上を行うこともできる。

【0090】シリコン系アクリル樹脂、(メタ)ア

クリロイル変性シリコンオイルや、ケイ素を含有するモノマーを共重合或いはグラフト化したアクリル樹脂が用いられる。

【0091】上記シリコン系離型剤は1種類のみのみは2種類以上を組み合わせで添加することができる。

【0092】上記離型剤は、光硬化性樹脂組成物の固形分全量中に、0.1～30重量%の割合で配合するのが好ましい。離型剤の割合が上記範囲未満では、プレススタンパーと光硬化性樹脂層の離型性が不十分となりやすい。一方、離型剤の割合が上記範囲を超えると組成物の塗工時のはじきによる塗膜面の面荒れの問題が生じたり、製品において基材自身及び近接する層、例えば、蒸着層の密着性を阻害したり、転写時に膜破壊等（膜強度が弱くなりすぎる）を引き起こす等の点で好ましくない。

【0093】本発明の光硬化性樹脂組成物には、組成物の粘度を低下せたり、柔軟性を付与したり、架橋密度を高めるために単官能または多官能のモノマー又はオリゴマーを配合してもよい。

【0094】単官能モノマーとしては、例えば、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ビニルピロリドン、（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0095】多官能のモノマー又はオリゴマーとしては、例えば、2官能のモノマー、オリゴマーとしてはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート等、3官能のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、脂肪族トリ（メタ）アクリレート等、4官能のモノマー、オリゴマーとしてはペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、脂肪族テトラ（メタ）アクリレート等が挙げられ、5官能以上のモノマー、オリゴマーとしてはジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の他、ポリエステル骨格、ウレタン骨格、フォスファゼン骨格を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0096】単官能、多官能のモノマー又はオリゴマーとしては、上記の（メタ）アクリレート類のほか、ステレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン、1-ビニルナフタレン、2-ビ

ニルナフタレン、N-ビニルピロリドン等のビニル化合物、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリル、ジアリルフタレート、ジメタクリルフタレート、ジアリルイソフタレート等のアリル化合物を用いることもできる。

【0097】モノマー又はオリゴマーは、光硬化性樹脂組成物の固形分全量中に5～50重量%の割合で配合するのが好ましい。モノマー或いはオリゴマーの割合が上記範囲未満では、得られる硬化樹脂層の強度、耐熱性、耐擦傷性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性が十分とはいえず、一方、モノマー或いはオリゴマーの使用量が上記範囲を超えると表面のタックが高くなり、ブロッキングを引き起こしたり、ホログラム等の複製時に版（プレススタンパー）に材料が一部残る（版取られ）ことにより反復エンボス性が低下する等の点で好ましくない。

【0098】本発明の光硬化性樹脂組成物には、微細凹凸パターンを有する表面構造の耐熱性、強度、或いは、金属蒸着層との密着性を高めるために、有機金属カップリング剤を配合してもよい。有機金属カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等の各種カップリング剤を使用できる。

【0099】シランカップリング剤としては、例えば、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメチルシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロシラン、ジメチルジクロシラン、トリメチルクロシラン等が挙げられる。

【0100】チタンカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンシルホルチタネート、イソプロピルトリシ（ジオクチルバヨロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシ

ルホスファイト) チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル) ビス(ジトリデシル) ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート) オキシセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロピルトリ(ミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル) チタネート、ジクミルフェニルオキシセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

【0101】ジルコニウムカップリング剤としては、例えば、テトラ-n-プロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセトネート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセトネート)等が挙げられる。

【0102】アルミニウムカップリング剤としては、例えば、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブトキシアルミニウムイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、アルミニウムエチレート、エチルアセトアセトネートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリリス(エチルアセトアセトネート)、アルキルアセトアセトネートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセトネート)、アルミニウムトリリス(アセチルアセトアセトネート)等が挙げることができる。

【0103】上記有機金属カップリング剤は、光硬化性樹脂組成物の固形分全量中に0.1~15重量%の割合で配合するのが好ましい。有機金属カップリング剤の割合が上記範囲未満では、耐熱性、強度、蒸着層との密着性の付与効果が不充分である。一方、有機金属カップリング剤の割合が上記範囲を超えると、組成物の安定性、成膜性が損なわれるおそれがある。

【0104】本発明の光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、使用する光源の波長に対して活性を有する光重合開始剤が配合される。光重合開始剤は、バインダーやモノマーの反応形式の違い(例えばラジカル重合やカチオン重合など)に応じて適切な活性種を発生させるものを用いる。

【0105】光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン等のベンゾイン系化合物；アントラキノン、メチルアントラキノン等のアントラキノン系化合物；ベンゾジアセチルアセトフェノン、ベンゾフェノン等のフェニルケトン系化合物；

ジフェニルジスルフィド、テトラメチルウラムスルフィド等のスルフィド系化合物； α -クロロメチルナフタレン、 β -アントラセン；及びヘキサクロプロタジエン、ペンタクロプロタジエン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

【0106】光カチオン重合開始剤としては、例えば、芳香族ジプロニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、混合配位子金属塩等が挙げられる。

【0107】光アニオン重合開始剤としては、例えば、1,10-ジアミノデカンや4,4'-トリメチレンジビペリジン、カルバメート類及びその誘導体、コバルト・アミン錯体類、アミノオキシミノ類、アンモニウムボレート類等を例示することができる。

【0108】上記光重合開始剤は、光硬化性樹脂組成物の固形分全量に対して0.5~10重量%の割合で配合するのが好ましい。光重合開始剤は1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0109】本発明の光硬化性樹脂組成物には、貯蔵安定性を向上させるために、重合禁止剤を配合してもよい。重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、 α -ブチルハイドロキノン、カテコール、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類；ベンゾキノン、ジフェニルベンゾキノン等のキノン類；フェナチジン類；銅類等を用いることができる。重合禁止剤は、光硬化性樹脂組成物の固形分全量に対して0.1~10重量%の割合で配合するのが好ましい。

【0110】本発明に係る光硬化性樹脂組成物は、通常、希釈溶剤(主溶剤)を用いて塗布液の状態に調製し、微細凹凸パターン形成に用いる。上記したような各材料を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルソルブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤に溶解、分散することにより、本発明に係る光硬化性樹脂組成物としての塗布液を調製することができる。塗布液は、通常、固形分濃度が10~50重量%程度となるように調製される。

【0111】(微細凹凸パターン形成方法) 本発明に係る光硬化性樹脂組成物を基材フィルム等の支持体の表面に塗布し、必要に応じて乾燥させて微細凹凸パターン形成材の層(微細凹凸パターン形成層)を形成して凹凸パターン受容体を作製し、当該凹凸パターン受容体の微細凹凸パターン形成層表面にスタンプを圧接してエンボス加工を行い、微細凹凸パターン形成層を露光又は加熱等の適切な方法で反応硬化させることにより、光学特

機能を有する微細凹凸パターンを形成することができ、光学物品やスタンプとして利用できる。

【0112】支持体に微細凹凸パターン形成層を塗工する前後に、或いは、微細凹凸パターン形成層に微細凹凸パターンを形成する前後に、必要に応じてアンカー層、剥離層、金属薄膜層、オーバーコート層、感圧又は感熱接着剤層等の他の層を形成してもよい。

【0113】微細凹凸パターン形成層は、スタンプを圧接した状態で硬化させてもよいが、スタンプを取り外した後で露光、加熱することも可能である。後者の方法は、微細凹凸パターン形成層を硬化工程に移す前にスタンプを取り外し、取り外したスタンプはエンボス工程で連続使用できるので連続生産性に優れている。

【0114】また、本発明では、上記微細凹凸パターン形成材料が成膜性及び耐ブロッキング性に優れていることを利用し、基材フィルム上に微細凹凸パターン形成層を形成した中間積層体をロール状に巻き取って一時的に貯蔵し、別の場所へ運搬して巻き戻し、スタンピング及び硬化を行うことも可能である。

【0115】さらにスタンピング及び硬化を行った中間積層体をロール状に巻き取って一時的に貯蔵し、別の場所へ運搬して巻き戻し、必要に応じて追加の光又は熱硬化工程を行って充分に硬化させたり、或いは、必要に応じて微細凹凸パターンの上に金属薄膜、オーバーコート層、感圧又は感熱接着剤層等を形成することが可能である。

【0116】本発明の光硬化性樹脂組成物の硬化に用いる光としては、高エネルギー電離放射線及び紫外線が挙げられる。高エネルギー電離放射線としては、例えば、コックロフト型加速器、ハンデグラフ型加速器、リニャークセレータ、ベータトロトン、サイクロトロトン等の加速器によって加速された電子線が工業的に最も便利かつ経済的に使用されるが、その他に放射線同位元素や原子炉等から放射される γ 線、X線、 α 線、中性子線、陽子線等の放射線も使用できる。紫外線源としては、例えば、紫外線蛍光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、炭素アーク灯、太陽灯等が挙げられる。

【0117】本発明の光硬化性樹脂組成物を用いる微小凹凸パターン形成方法を、レリーフホログラムを例にとり具体的に説明する。まず、光硬化性樹脂組成物を、金属板、紙、ポリエチレンテレフタレート等の基材に塗布又は含浸し、次いで組成物に含まれている有機溶剤が飛散する温度、例えば、 $100\sim165^{\circ}\text{C}$ に設定した加熱炉内に $0.1\sim1$ 分間程度浸して乾燥させて光硬化性樹脂層を基材上に形成する。そして、この光硬化性樹脂層に、例えば、プレススタンプを用いて所望のホログラムレリーフのパターニング(エンボス加工)を行なう。

【0118】ホログラムパターンのエンボス加工は、例

えば、レーザー光を用いて作った母型から引き続き作成したプレススタンプを周面に装着した金属ロールとベーパーロールよりなる1対のエンボスローラーを使用し通常の状態で、例えば、 $50\sim150^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim50\text{ kg/cm}^2$ の圧力で行う。なお、複製装置のエンボスローラーとしては、樹脂製版によりマスターホログラムから複製ホログラムを作成し、これをシリンダー上に貼り付けたものも使用できる。

【0119】エンボス加工は片面エンボスで十分であるが、両面エンボスでもよい。エンボスに当たっては、エンボスロールの温度設定が重要であり、エンボス形状を再現する観点からは比較的高温で、比較的高い圧力でエンボスするのが好ましいが、エンボス版への付着を防止するためには比較的低い圧力でエンボスするのが好ましく、全く逆の関係となる。また、有効に作用する熱容量から考えた場合は、複製するフィルムへの搬送速度も重要である。樹脂組成物のエンボスロールへの付着を低減するためには、上述した離型剤の選定も重要である。

【0120】光硬化性樹脂層にエンボス加工を行い、スタンプから剥がした後、紫外線や電子線等を照射して樹脂層を光硬化させる。ホログラムは一般的には透過型であるため、光硬化させた樹脂層に反射層を設ける必要がある。反射層として光を反射する金属薄膜を用いると不透明タイプのホログラムとなり、透明で且つホログラム層と屈折率差がある物質を用いた反射層を設ける場合は透明タイプとなるが、どちらも使用できる。金属薄膜からなる反射層は、昇昇、真空蒸着、スパッタリング、反応性スパッタリング、イオンプレーティング、電気メッキ等の公知の方法で形成可能である。

【0121】不透明タイプのホログラムを形成する金属薄膜としては、例えば、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au、Ge、Al、Mg、Sb、Pb、Pd、Cd、Bi、Sn、Se、In、Ga、Rb等の金属及びその酸化物、窒化物等を単独若しくは2種類以上組み合わせてからなり、化学蒸着や物理蒸着等の方法で形成できる。上記金属薄膜の中でもAl、Cr、Ni、Ag、Au等が特に好ましく、その膜厚は $1\sim10,000\text{ nm}$ 、望ましくは $20\sim200\text{ nm}$ の範囲である。

【0122】透明タイプのホログラムを形成する薄膜は、ホログラム効果を発現できる光透過性のものであれば、いかなる材質のものも使用できる。例えば、ホログラム形成層(光硬化性樹脂層)の樹脂と屈折率の異なる透明材料を用いることができる。この場合の屈折率は、ホログラム形成層の樹脂の屈折率より大きくても小さくてもよいが、屈折率の差は 0.1 以上が好ましく、より好ましくは 0.5 以上であり、 1.0 以上が最適である。透明タイプのホログラムを形成する薄膜としては、金属性透明反射膜がある。好適に使用される透明タイプ反射層としては、酸化チタン(TiO_2)、硫化亜鉛

(ZnS)等が挙げられる。

【0123】また、例えば、高屈折率フィラーを分散した塗工液の塗工、金や銀のコロイド溶液の塗工、ゾルゲル反応に代表される有機金属化合物の加水分解重合反応による塗膜形成等により形成される、高屈折率材料膜を使用することもできる。

【0124】凹凸パターン受容体は、微細凹凸パターンの表面構造を付与すべき最終製品であってもよいが、中間的な転写媒体であってもよい。すなわち本発明においては、上記光硬化性樹脂組成物を第一の支持体に塗布して微細凹凸パターン形成層を形成することで転写箔を作製し、この転写箔の微細凹凸パターン形成層に微細凹凸パターンを形成し、当該微細凹凸パターン形成層を反応硬化させた後で、第二の支持体（最終製品）上に転写することが可能である。転写箔を用いる場合には、最終製品の表面に直接エンボス加工を行う必要が無い、或いは、転写箔上に予め微細凹凸パターンを大量連続形成することができる等の利点があり、例えば、複雑な表面形状の物品等の直接エンボス加工を行うことが困難な物品の表面や、ロール状に巻き取ることができないガラス、プラスチック、金属板等の支持体に、微細凹凸パターンを連続転写によって形成することも可能である。

【0125】本発明において微細凹凸パターン転写箔は、第一の支持体上に、少なくとも上記本発明の光硬化性樹脂組成物からなり、且つ、第一の支持体から剥離して第二の支持体に転写することが可能な状態で微細凹凸パターン形成層が設けられている積層体であり、必要に応じて、上記微細凹凸パターン形成層に加えて剥離層、反射層、接着剤層或いはその他の層の1又は2以上を設けることができる。例えば図1に示すように、転写箔1は、支持体2上に剥離層3、微細凹凸パターン形成層（光硬化性樹脂組成物）4、反射層（不透明反射層又は微細凹凸パターン形成層又は屈折率の異なる透明層）5、及び、接着剤層6を順次積層した構成としてもよい。

【0126】転写箔を作製する場合の支持体としては、通常、可塑性のある基材フィルムが用いられ、強度や耐熱性等の点でポリエチレンテフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ナイロン、ポリエチレンテフタレート、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリノルボルネン、トリアセチルセルロース等のプラスチックフィルムが適しているが、プラスチックフィルムに限らず、また、可塑性が無くてもよく、金属板や紙等の他の材質を支持体として利用してもよい。また、紙等の含浸性のある支持体を用いる場合には、支持体組織内に微細凹凸パターン形成層が含浸した状態で形成されてもよく、このような状態であっても支持体上に設けられた微細凹凸パ

ターン形成層の一形態に含まれる。また、ホログラム等の微細凹凸パターンの大量生産性を考慮して基材フィルムとして連続フィルムを用いてもよいが、枚葉状の基材フィルムを用いてもよい。

【0127】剥離層は、転写箔の剥離性や溶切性を向上させる目的で微細凹凸パターン形成層の下層に必要に応じて設けられ、転写箔から何らかの被転写面（第二の支持体）に微細凹凸パターン形成層と共に転写された後は最表面になる層である。剥離層としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、シリコン樹脂、塩化ゴム、カゼイン、各種界面活性剤、金属酸化物等の中から1種のみ選んで単独で又は2種以上を選んで混合して用いることができる。または、微細凹凸パターン形成層に使用する本発明の光硬化性樹脂組成物に、上記の剥離性材料を添加剤として添加したのも、剥離層として用いることができる。

【0128】反射層は、例えばレリーフホログラムを形成する場合に微細凹凸パターン上に設けられる。反射層は透明タイプ又は不透明タイプのいずれでもよく、上述したような金属薄膜又は高屈折率膜で形成できる。

【0129】また、接着剤層は、微細凹凸パターン形成層の転写性、及び、転写後における被転写面に対する密着性を向上させる目的で、或いは、エンボス加工後の微細凹凸パターン形成層の表面を反射膜や保護膜で被覆する場合には、これらの層に対する密着性を向上させる目的で微細凹凸パターン形成層の最表面に設けられ、微細凹凸パターン形成層と共に転写された後は最下層となる層である。

【0130】接着剤層は、公知の感熱性接着樹脂、感圧性接着樹脂、2液硬化型接着剤、光硬化型接着剤の中から適宜選んで使用できる。感熱性接着樹脂としては、例えば、ポリイソブレンゴム、ポリイソブチレンゴム、スチレンブタジエンゴム等のゴム系；ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、ポリ（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸エステル系；ポリイソブチルエーテル等のポリビニルエーテル系；ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等のポリ塩化ビニル系；ポリアクリルアミド、ポリメチロールアクリルアミド等のポリアミド系；ポリ塩化ビニル等の塩化ビニル系；ポリビニルブチル、酢酸ビニル/アクリル酸オクチル、酢酸ビニル/アクリル酸ブチル、塩化ビニリデン/アクリル酸ブチル等の他のビニル系；ポリスチレン等の芳香族ビニル系；及びポリ塩化オレフィン等が挙げられ、これらの中から1種のみ選んで単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0131】レリーフホログラム転写箔の作成手順の一例を、以下に説明する。なお、使用される符号は図1を

参照するためのものである。先ず、ポリエチレンテレフタレート等の連続プラスチックからなる基材フィルム2をロールストックから繰り出す。繰り出した基材フィルムの上に剥離剤の塗工液をロールコーターを用いて塗布し、次いで、前記塗工液に含まれている有機溶剤が飛散する温度、例えば、100～165℃に設定した加熱炉内に0.1～1分間程度等いて乾燥させて、剥離層3を形成する。この剥離層3の上に、引き続き光硬化性樹脂組成物からなる微細凹凸パターン形成材料をロールコーターを用いて塗布し、次いで、組成物に含まれている有機溶剤が飛散する温度、例えば、100～165℃に設定した加熱炉内に0.1～1分間程度等いて乾燥させて微細凹凸パターン形成層4を形成して転写箔1を作製する。上記ロールコーター以外の塗工機としては、例えばグラビアコーター、カーテンコーター、フローコーター、リップコーター、ドクターブレードコーター等も使用できる。微細凹凸パターン形成層の厚さは、通常0.1～5.0μm程度である。作製した転写箔1は再び巻き取られてロールストックとされ、保存又は運搬される。

【0132】次に、転写箔1をロールストックから繰り出し、微細凹凸パターン形成層の表面にレリーフホログラムのスタンパーを圧接してエンボス加工を行い、微細凹凸パターン（図示せず）を形成する。

【0133】ホログラムパターンのエンボス加工は、例えば、レーザー光や電子線をを用いて作った母型から引き続き作成したスタンパーを周面に装着した金属ロールとペーパーロールよりなる1対のエンボスローラーを使用して通常の方式で、例えば、熱ロール温度100～200℃、プレス圧 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ Paで行う。熱ロール温度を上記範囲より高くすると、エンボス加工を高速度で行うことができるが、基材フィルムのゲージが大きくなる。また、熱ロール温度を上記範囲より低くすると、樹脂温度を上昇させるのに時間がかかるので、エンボス工程が遅くなる。なお、複製装置のエンボスローラーとしては、樹脂製版によりマスターホログラムから複製ホログラムを作成し、これをシリンドラ上に貼り付けたものも使用できる。

【0134】この場合も、片面又は両面にエンボス加工を行うことが可能である。光硬化性樹脂層にエンボス加工を行い、スタンパーから剥がした後、光を照射して樹脂層を硬化させる。硬化に用いる光としては、上述したように高エネルギー電離放射線及び紫外線が挙げられる。

【0135】硬化後、微細凹凸パターンの上には、必要に応じて、さらに金属蒸着層や高屈折率材料層等の反射膜や、耐擦傷性や耐汚染性を高めるための透明保護膜を形成してもよい。また、微細凹凸パターン形成層の上に反射膜や保護膜等の層を付加する場合には、さらにその上に接着剤層を付加してもよい。

【0136】このようにして微細凹凸パターン形成層の上に、微細凹凸パターンを形成し硬化させた転写箔は、再び巻き取られてロールストックとされ、保存又は運搬される。

【0137】次に、微細凹凸パターンを形成した転写箔をロールストックから繰り出し、その微細凹凸パターン形成層の上に、第二の支持体の被転写面を向き合わせて重ね合わせ、ホログラムを転写しようとする部分の転写箔を基材フィルム側から加圧ローラや加圧板で加熱・加圧して溶融接着させた後、転写箔を剥離することにより、微細凹凸パターンを有する微細凹凸パターン形成層が第二の支持体上に転写される。転写の際の温度及び圧力は、加圧方式（ロール式、スタンピング式）及び加圧時間等の加圧方法に関する要因のほか、支持体の材質と溶融温度、感熱接着剤の溶融温度、感熱接着剤と支持体材質の密着性等の要因によって条件が大きく異なってくるため、適宜調節する。

【0138】このようにして、光硬化性樹脂組成物の硬化物からなると共に、レリーフホログラムの微細凹凸パターンを形成した表面構造を有する硬化樹脂層を備えた光学物品が得られる。

【0139】（光学物品）本発明によれば、上記レリーフホログラムと同様の方法により又は上記方法を必要に応じて修正して、光硬化性樹脂組成物の硬化物からなると共に、様々な光学的機能を有する微細凹凸パターンを形成した表面構造を有する硬化樹脂層を備えた光学物品を作製することが可能である。

【0140】従来、エンボス加工で複製されているホログラムの凹凸パターンは、幅（ピッチ）が約500～1500nm及び幅に対する深さ（深さ／幅）が1/3以下程度であるものが一般的である。本発明によれば、このような凹凸パターンを複製できることは言うまでもなく、より高度な光学的機能を有する複雑な微細凹凸パターン、例えば、凹凸パターンの幅（ピッチ）が約200nm以下であったり、或いは、幅に対する深さ（深さ／幅）が1/2以上であるパターンを複製する場合でも、スタンパーの圧接時にキャビティ内に微細凹凸パターン形成材料を十分に流し込むことができ、スタンパーを引き剥がす時に取除けを起こさず、スタンパーを取り除いた後のパターン崩れも起こし難いため、微細凹凸パターンを精度良く且つエンボス加工により大量連続生産することが可能である。

【0141】本発明の微細凹凸パターン形成材料を用いるエンボス加工により作製される光学物品としては、

(1)セキュリティ用途で用いられるレリーフホログラムや回折格子、例えばクレジットカード、IDカード、商品券、紙幣等に付されるものや、(2)グラフィックアーツ及び意匠用途で用いられるレリーフホログラムや回折格子、例えば、いわゆるプリクラ等のアミューズメント商品又は景品、包装、葉書・封書、ノベルティグッ

ズ等に付されるものや、(3) 全光線及び/又は特定の波長の光の反射、透過、散乱、偏光、集光又は干渉の少なくとも一つを制御する光学素子、例えば、反射板、散乱板、偏光板、レンズ、波長選択素子、反射防止板、複屈折波長板、サブ波長構造を持つ光学素子等の光学素子等として用いられるものや、(4) 情報記録素子、例えば、情報記録ホログラム、光カード、光ディスク等として用いられるもの等を挙げることができる。

【0142】本発明は、レリーフホログラムや回折格子以上に複雑又は精密に光を制御する用途に適用可能であるが、レリーフホログラムや回折格子に適用する場合にも、ただ単に明るいホログラムを得るだけでなく、複雑なデザインをもつレリーフホログラムや回折格子を形成できる。

【0143】さらに本発明によれば、非常に高い精度で微細凹凸パターンを形成できるで、光学物品に付与すべき微細凹凸パターンを型として相補的な凹凸パターンを複製し、これをスタンパーとして使用することが可能である。

【0144】

【実施例】(実施例1)

(1) バインダー樹脂(A)の製造

冷却器、滴下ポート及び温度計付きの2リットルのフラスコに、トルエン40g、メチルエチルケトン40gをアゾ系の重合開始剤と共に仕込み、2-ヒドロキシメチルメタクリレート20.8g、メチルメタクリレート39.0g、イソボルニルメタクリレート45.0g、トルエン20g、及び、メチルエチルケトン20gの混合液を滴下ポートで滴下させながら100℃の温度下で8時間反応させた後、室温まで冷却した。これに、2-イソシアネートエチルメタクリレート(昭和電工製、カレンズMOI)23.4g、トルエン20g及びメチルエチルケトン20gの混合液を加えて、ラウリン酸ジブチル錫を触媒として付加反応させた。反応生成物のIR分析により、イソシアネートの吸収ピークの消失を確認し、反応を終了した。得られた樹脂溶液の固形分率は38.2重量%、分子量はポリスチレン換算で30,000、炭素間二重結合(C=C)の導入量は12.5%であった。

【0145】(2) 光硬化性樹脂組成物の調製

上記バインダー樹脂(A)及びその他の成分を下記配合割合で混合し、メチルエチルケトンで希釈して固形分濃度を20重量%に調節し、本実施例1の光硬化性樹脂組成物を1を調製した。

【0146】<光硬化性樹脂組成物1>

- ・バインダー樹脂(A)(固形分基準): 70重量部
- ・多官能オリグマー(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、商品名: KAYARAD DPHA、日本化薬製): 30重量部
- ・離型剤(アミノ変性反応性シリコンオイル、商品

名: KF-860、信越化学工業製): 5重量部

・光重合開始剤(商品名: イルガキュア184、チバスペシャルティケミカルズ製): 5重量部

・球状コロイダルシリカ(商品名: MEK-ST、日産化学工業製)(固形分基準): 70重量部

(実施例2) 実施例1で製造したバインダー樹脂(A)及びその他の成分を下記配合割合で混合し、メチルエチルケトンで希釈して固形分濃度を20重量%に調節し、本実施例2の光硬化性樹脂組成物を2を調製した。

【0147】<光硬化性樹脂組成物2>

- ・バインダー樹脂(A)(固形分基準): 60重量部
- ・ウレタンアクリレート(商品名: 紫光UV-3520 T.L.、日本合成化学工業製)(固形分基準): 30部
- ・離型剤(シリコーンレジン、商品名: KF-7312、信越化学工業製): 1部

・光重合開始剤1(商品名: イルガキュア907、チバスペシャルティケミカルズ製): 2部

・光重合開始剤2(商品名: イルガキュア184、チバスペシャルティケミカルズ製): 3部

・球状コロイダルシリカ(商品名: MEK-ST、日産化学工業製)(固形分基準): 90部

(実施例3) 実施例1で製造したバインダー樹脂(A)及びその他の成分を下記配合割合で混合し、メチルエチルケトンで希釈して固形分濃度を20重量%に調節し、本実施例3の光硬化性樹脂組成物を3を調製した。

【0148】<光硬化性樹脂組成物3>

- ・バインダー樹脂(A)(固形分基準): 70重量部
- ・ポリエステルアクリレート(商品名: アロニックスM-9050、東亜合成化学工業製): 20重量部
- ・離型剤(アミノ変性シリコンオイル、商品名: KF-8012、信越化学工業製): 3重量部

・単官能モノマー(イソボルニルメタクリレート、商品名: SR-423、サートマー製): 10重量部

・光重合開始剤(商品名: イルガキュア2959、チバスペシャルティケミカルズ製): 3重量部

・アルミニウムカップリング剤(商品名: ALCH-T R、川研ファインケミカル製): 5重量部

・球状コロイダルシリカ(商品名: MEK-ST、日産化学工業製)(固形分基準): 80重量部

(実施例4)

<光硬化性樹脂組成物4>

(1) バインダー樹脂(B)の製造

冷却器、滴下ポート及び温度計付きの2リットルのフラスコに、トルエン40g、メチルエチルケトン40gをアゾ系の重合開始剤と共に仕込み、2-ヒドロキシメチルメタクリレート25.6g、メチルメタクリレート36.0g、イソボルニルメタクリレート109.6g、トルエン20g、及び、メチルエチルケトン20gの混合液を滴下ポートを経て約2時間かけて滴下させながら100~110℃の温度下で8時間反応させた後、室温

まで冷却した。

【0149】これに、2-イソシアネートエチルメタクリレート（昭和電工製、カレンズMOI）28.8g、トルエン20g及びメチルエチルケトン20gの混合液を加えて、ラウリン酸ジブチル錫を触媒として付加反応させた。反応生成物のIR分析により、イソシアネートの吸収ピークの消失を確認し、反応を終了した。得られた樹脂溶液の固形分は37.0重量%、粘度は130mPa（30℃）、分子量はポリスチレン換算で60,000、炭素間二重結合（C=C）の導入量は12.8%であった。

【0150】（2）光硬化性樹脂組成物の調製
上記バインダー樹脂（B）及びその他の成分を下記配合割合で混合し、メチルエチルケトンで希釈して固形分濃度を20重量%に調節し、本実施例4の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0151】＜光硬化性樹脂組成物4＞

- ・バインダー樹脂（B）（固形分基準）：60重量部
- ・多官能オリグマー（商品名：紫光UV-1700B、日本合成化学工業製）：40重量部
- ・離型剤（シリコーンレジン、商品名：X-21-3056、信越化学工業製）：1重量部
- ・光重合開始剤（商品名：イルガキュア907、チバスペシャルティケミカルズ製）（固形分基準）：5重量部
- ・球状コロイダルシリカ（商品名：MEK-ST、日産化学工業製）（固形分基準）：60重量部

（実施例5）実施例4で製造したバインダー樹脂（B）及びその他の成分を下記配合割合で混合し、メチルエチルケトンで希釈して固形分濃度を20重量%に調節し、本実施例5の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0152】＜光硬化性樹脂組成物5＞

- ・バインダー樹脂（B）（固形分基準）：70重量部
- ・離型剤（シリコーンレジン、商品名：KF-7312、信越化学工業製）：1重量部
- ・多官能オリグマー（商品名：SR-399、サートマー製）：10重量部
- ・アルミニウムカップリング剤（商品名：ALCH-TR、川研ファインケミカル製）：5重量部
- ・光重合開始剤（商品名：イルガキュア907、チバスペシャルティケミカルズ製）：5重量部
- ・球状コロイダルシリカ（商品名：MEK-ST、日産化学工業製）（固形分基準）：30重量部

（実施例6）実施例4で製造したバインダー樹脂（B）及びその他の成分を下記配合割合で混合し、メチルエチルケトンで希釈して固形分濃度を20重量%に調節し、本実施例6の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0153】＜光硬化性樹脂組成物6＞

- ・バインダー樹脂（B）（固形分基準）：30重量部
- ・非重合性バインダー樹脂（商品名：ダイナールBR-85、三菱レイヨン製）：30重量部

- ・多官能モノマー（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、商品名：KAYARAD DPHA、日本化薬製）：30重量部

- ・離型剤（アミノ変性シリコーンオイル、商品名：KF-8012、信越化学工業製）：10重量部

- ・光重合開始剤（商品名：イルガキュア184、チバスペシャルティケミカルズ製）：5重量部

- ・球状コロイダルシリカ（商品名：MEK-ST、日産化学工業製）（固形分基準）：60重量部

（実施例7）実施例1において、球状コロイダルシリカ70重量部に代えて、針状コロイダルシリカ（商品名：IPA-ST-UP、日産化学工業製）（固形分基準）10重量部を用いる以外は実施例1と同様にして、本実施例7の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0154】（実施例8）実施例2において、球状コロイダルシリカ90重量部に代えて、針状コロイダルシリカ（商品名：IPA-ST-UP、日産化学工業製）（固形分基準）15重量部を用いる以外は実施例2と同様にして、本実施例8の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0155】（実施例9）実施例3において、球状コロイダルシリカ80重量部に代えて、針状コロイダルシリカ（商品名：IPA-ST-UP、日産化学工業製）（固形分基準）10重量部を用いる以外は実施例3と同様にして、本実施例9の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0156】（実施例10）実施例4において、球状コロイダルシリカ60重量部に代えて、針状コロイダルシリカ（商品名：IPA-ST-UP、日産化学工業製）（固形分基準）10重量部を用いる以外は実施例4と同様にして、本実施例10の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0157】（実施例11）実施例5において、球状コロイダルシリカ30重量部に代えて、針状コロイダルシリカ（商品名：IPA-ST-UP、日産化学工業製）（固形分基準）5重量部を用いる以外は実施例5と同様にして、本実施例11の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0158】（実施例12）実施例6において、球状コロイダルシリカ60重量部に代えて、針状コロイダルシリカ（商品名：IPA-ST-UP、日産化学工業製）（固形分基準）10重量部を用いる以外は実施例6と同様にして、本実施例12の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0159】（比較例1乃至6）上記実施例1乃至6において、コロイダルシリカを配合しなかった他は全て同様にして、比較例の光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0160】（実施例13）

（1）ラベルタイプ微細凹凸パターンシートの作成

前記各実施例及び比較例の光硬化性樹脂組成物を各々、厚さ50 μ mの片面易接着性処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（ダイアボイルT600E、ダイアボイルヘキスト製）の易接着処理面上にグラビアコーターで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮発させて乾燥膜厚が2 \pm 1 μ mの複製用感光性フィルムを形成した。

【0161】次に、複製装置のエンボスローラーに、レーザー光を用いて作った母型から作成したプレススタンパーを設置し、複製用感光性フィルムを当該複製装置の給紙側にセットし、150℃で加熱プレスして微細な凹凸パターンを形成させた。次に、水銀灯より発生した紫外線を照射して複製用感光性フィルムを光硬化させ、引き続き、真空蒸着法によりアルミニウムを蒸着して反射型の微細凹凸パターンシートを得た。

【0162】(2) ラベルタイプ微細凹凸パターンシートの評価

ラベルタイプ微細凹凸パターンシートの作成途中で得られる中間製品、ラベルタイプ微細凹凸パターンシートの完成品について、下記の評価を行った。結果を第1表に示す。

【0163】<評価項目>

(1) 耐ブロッキング性

エンボス加工を行なう前の複製用感光性フィルムを巻き取り状態で室温、遮光状態で1ヶ月保管し、表面のブロッキング状態を目視で観察し、下記基準で評価した。

◎：良好

○：表面に樹脂の溶けた跡は若干残るが、貼り付きはない

×：フィルムに貼り付きがあり、表面の樹脂が溶け出して荒れている。

【0164】(2) 脱形性

プレススタンパーによりエンボスした微細凹凸パターンを、AFM（原子間力顕微鏡）による観察像と比較し、

下記基準で評価した。

◎：スタンパーによる加熱プレス時間を1/2に短縮しても形状を正確に再現する。

○：良好、すなわちプレススタンパーの形状を正確に再現している。

×：不良、すなわち正確に再現せずに形状に「だれ」が見られ、不正確で丸みを帯びている。

【0165】(3) 脱形維持性

プレススタンパーによりエンボスした微細凹凸パターンに紫外線を露光し、後工程を通して最終製品としたものについてAFM観察像と比較し、下記基準で評価した。

○：良好、すなわち後工程を経過した後もプレススタンパーの形状を正確に再現している。

×：不良、すなわち正確に再現せずに形状に「だれ」が見られ、丸みを帯びて変形している。

【0166】(4) 耐熱性

最終製品を100℃の環境下に2時間放置した後の状態を観察し、下記基準で評価した。

○：良好、すなわち異常が無かった。

×：不良、すなわち変色、変形等の異常が生じた。

【0167】(5) 蒸着適性（セロハンテープ蒸着目録試験）

微細凹凸パターン形成面に、真空蒸着法によりアルミニウム層を蒸着した後、蒸着膜にカッターで縦11本×横11本の傷を直交させて付け、100個の蒸着目録の樹目を設けた。その上からセロハンテープを強く密着させた後、一気に引き剥がし、膜面に残った樹目の数を数え、密着性を評価し、下記基準で評価した。

○：良好、すなわち残った樹目の数が95以上である。

×：不良、すなわち残った樹目の数が94以下である。

【0168】

【表1】

第1表

組成物 No.	実施例												比較例					
	球状シリカ						針状シリカ											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
耐ブロンギン性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	○	×
脱形性	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	○	○
脱形維持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
蒸着適性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0169】（実施例14）

(1) 微細凹凸パターン転写箔シートの作成

厚さ25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（ルミラールT60、東レ製）に、剥離性のニス（商品

名：ハクリニス45-3、昭和インク工業所製）をグラビアコート法で塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮発させて、乾燥膜厚が1 g/m²の剥離層を形成した。この剥離層面に、前記各実施例及び比較例の光硬化性樹脂組成物を各々、グラビアコーターで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮発させて乾燥膜厚が2 g/m²の複製用感光性フィルムを形成した。

【0170】次に、複製装置のエンボスローラーに、レーザー光を用いて作った母型から作成したプレススタンパーを設置し、複製用感光性フィルムを当該複製装置の給紙側にセットし、150℃で加熱プレスして微細な凹凸パターンを形成させた。次に、水銀灯より発生した紫外線を照射して複製用感光性フィルムを光硬化させ、引き続き、真空蒸着法によりアルミニウムを蒸着して反射型のレリーフホログラムを作成した。この表面に、アクリル系感熱接着剤をグラビアコートで塗工し、100℃で乾燥して溶剤を揮発させて乾燥膜厚が1 g/m²の接着剤層を形成し、微細凹凸パターン転写シートを得た。この転写シートから、さまざまな物品の表面にレリーフホログラムを転写することが可能であり、立体像を写し出す印刷物やディスプレイを作成することができる。

【0171】(2) 微細凹凸パターン転写シートの評価

微細凹凸パターン転写シートの作成途中で得られる中間製品、微細凹凸パターン転写シートの完成品について、下記の評価を行った。結果を第2表に示す。

【0172】<評価項目>

(1) 耐ブロッキング性

実施例13と同様に行った。すなわち、エンボス加工を行なう前の複製用感光性フィルムを巻き取り状態で室温、遮光状態で1ヶ月保管し、表面のブロッキング状態を目視で観察し、下記基準で評価した。

○：良好

○：表面に樹脂の溶けた跡は若干残るが、貼り付きはない

×：フィルムに貼り付きがあり、表面の樹脂が溶け出し荒れている。

【0173】(2) 賦形性

実施例13と同様に行った。すなわち、プレススタンパ

ーによりエンボスした微細凹凸パターンを、AFM（原子間力顕微鏡）による観察像と比較し、下記基準で評価した。

○：スタンパーによる加熱プレス時間を1/2に短縮しても形状を正確に再現する。

○：良好、すなわちプレススタンパーの形状を正確に再現している。

×：不良、すなわち正確に再現せずに形状に「だれ」が見られ、不正確で丸みを帯びている。

【0174】(3) 賦形維持性

実施例13と同様に行った。すなわち、プレススタンパーによりエンボスした微細凹凸パターンに紫外線を露光し、後工程を通して最終製品としたものについてAFM観察像と比較し、下記基準で評価した。

○：良好、すなわち後工程を経過した後もプレススタンパーの形状を正確に再現している。

×：不良、すなわち正確に再現せずに形状に「だれ」が見られ、丸みを帯びて変形している。

【0175】(4) 耐熱性

実施例13と同様に行った。すなわち、最終製品を100℃の環境下に2時間放置した後の状態を観察し、下記基準で評価した。

○：良好、すなわち異常が無かった。

×：不良、すなわち変色、変形等の異常が生じた。

【0176】(5) 耐擦傷性

#0000のスチールワールで加工品の表面を10回擦ったときの表面を観察し、下記基準で評価した。

○：良好、すなわち表面に何の変化も無かった。

×：不良、すなわち表面が傷ついた。

【0177】(6) 転写適性

微細凹凸パターン形成面に、真空蒸着法によりアルミニウム層を蒸着した後、ヒートシール用アクリル系接着剤を塗工したものを、ポリ塩化ビニル製カード上に転写し、転写箔として用いた場合の溶けれ性を下記基準で評価した。

○：良好、すなわち転写型に対し形状良く転写された。

×：不良、すなわち溶残りや欠けが発生した。

【0178】

【表2】

第2表

組成物 No.	実施例												比較例					
	球状シリカ						針状シリカ											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
耐ブロッキング性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	○	×
成形性	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	○	○
成形維持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐擦傷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
転写適性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0179】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明に係る光硬化性樹脂組成物には無機超微粒子が配合されているので、当該光硬化性樹脂組成物からなる光硬化性樹脂層にプレススタンパーを押圧して微細凹凸パターンを賦形し、スタンパーを取り外した後の、露光工程や蒸着工程等のプロセス途中で、樹脂組成物自身の弾性により微細凹凸パターンが丸みを帯びて型崩れするのを防ぐことができる。

【0180】従って、プレススタンパーを露光工程に持ち込まずにスタンピング工程で連続使用することができる、光学物品を効率よく連続生産することができる。

【0181】また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、無機超微粒子が配合されることによって耐ブロッキング性にも優れており、基材フィルム上に光硬化性樹脂層を形成した中間積層体をロール状に巻き取って一時的に貯蔵し、別の場所へ運搬してスタンピングを行うことも可能である。

【0182】さらに、本発明に係る光硬化性樹脂組成物の主バインダーとして、アクリル樹脂、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、又は、それらを任

意に組み合わせた混合物を用いる場合には、硬化後において透明性、強度、耐擦傷性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、基材に対する密着性、可とう性、基材の屈曲や伸縮に対する追随性に優れていて光学物品に要求される一般的性能を十分に満足できると共に、スタンパーにより凹凸パターンを賦形するのに十分な成膜性、柔軟性及びグリップ性を示し、無機超微粒子と組み合わせることにより微細凹凸パターンを極めて正確に複製することができる。従って、性能の良い光学物品の表面構造を、スタンピング法により正確且つ高速に連続生産することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】微細凹凸パターン転写箔の一例についての模式的断面図である。

【符号の説明】

- 1…転写箔
- 2…支持体
- 3…剥離層
- 4…微細凹凸パターン形成層
- 5…反射層
- 6…接着層

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

G 0 3 H 1/02

G 0 3 H 1/02

1/20

1/20

Fターム(参考) 2H025 AA03 AB14 BC51 BC53 BC64
 BC66 BC92 BC93 CC08 CC20
 2H049 AA13 AA25 AA40 AA48 CA15
 CA28 CA30
 2K008 AA04 DD13 DD22 FF13 FF14
 GG01 GG05
 4J027 AA02 AB02 AB03 AB06 AB07
 AB08 AB23 AB26 AG03 AG04
 AG09 AG10 AG23 AG24 AG25
 AG28 BA01 CA14 CA18 CC05
 CC06 CD10